

[JP,2000-238418,A]

(54) SURFACE COATING AGENT FOR RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface coating agent for a recording sheet for obtaining a recording image of high quality of the degree equivalent to a color photograph by giving quality of high resolution.

SOLUTION: The surface coating agent for a recording sheet comprises (A) a polymer emulsion (preferably, styrene-(meth)acrylate copolymer emulsion) having a mean particle size of 0.02 to 0.15 μm , and (B) a colloidal silica having a mean particle size of 0.01 to 0.15 μm . Preferably, the mean particle size ratio (A)/(B) is in a range of 0.5 to 5.0.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-238418

(P2000-238418A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 H 0 8 6
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 3 8
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	
157/00		157/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-42517

(22) 出願日 平成11年2月22日 (1999.2.22)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 石黒 正雄

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 田村 実

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録紙用表面塗工剤

(57) 【要約】

【課題】 高解像度の画質を与えるとともに、高光沢でカラー写真に匹敵する程度の高品質な記録画像の得られる記録紙用表面塗工剤を提供する。

【解決手段】 (A) 平均粒子径が0.02~0.15 μm の重合体エマルジョン (好ましくは、スチレン・ (メタ) アクリレート系共重合体エマルジョン) と、 (B) 平均粒子径が0.01~0.15 μm のコロイダルシリカを含む (好ましくは平均粒子径比 (A) / (B) が0.5~5.0) ことを特徴とする記録紙用表面塗工剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 平均粒子径が0.02~0.15 μm の重合体エマルジョンと、(B) 平均粒子径が0.01~0.15 μm のコロイダルシリカを含むことを特徴とする記録紙用表面塗工剤。

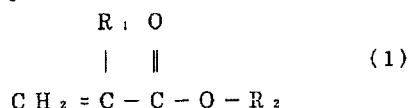
【請求項2】 前記(A) 重合体エマルジョンの平均粒子径と前記(B) コロイダルシリカの平均粒子径との比(A)/(B)が0.5~5.0の範囲であることを特徴とする請求項1記載の記録紙用表面塗工剤。

【請求項3】 前記(A) 重合体エマルジョンが、下記の(a)~(d)のモノマーを下記に示す割合で共重合させた共重合体であって、そのガラス転移温度が30~200℃の範囲である共重合体を含むことを特徴とする請求項1に記載の記録紙用表面塗工剤。

(a) スチレンおよび α -メチルスチレンの少なくとも1種のモノマー：5~95重量%

(b) 下記一般式(1)で表されるアクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの少なくとも1種のモノマー：4.5~94.5重量%

【化1】



(式中、 R_1 は、水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は、炭素数1~22の飽和若しくは不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表す。)

(c) エチレン性不飽和基を有するカルボン酸およびその塩類より選ばれる少なくとも1種のモノマー：0.5~30重量%

(d) (a)~(c)のモノマーと共重合可能なモノマー：0~20重量%

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紙、樹脂フィルム等の記録紙、好ましくはインクジェット記録用紙表面に塗工することにより、前記記録紙に優れたインク受理性、光沢感、および耐水性を付与することができ、高解像度で高品質な画像が得られる記録紙用表面塗工剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年記録方式として、とりわけインクジェット記録方式は騒音が少なく、高速記録、多色化、装置のコンパクト化が可能であることから急速に普及している。そしてこのインクジェット記録装置の高速化や記録画像の高精細化、フルカラー化に伴い、記録紙に対する要求品質はますます厳しいものになって来ており、カラー写真に匹敵する程度の高解像度、高品質の記録画像が得られる記録紙が切望されている。

【0003】しかしながら、従来の記録紙でこのような

要望を充分に満足するものはなかった。即ち、従来とは比較にならない程の高速印刷と多色印刷が行われるため、従来の記録紙では、光沢感、インクの吸収性、同一箇所に複数のインキが付着した際の発色性、色彩の鮮明度、精細性等が不十分で満足される高画質な画像が得られない。

【0004】このような問題を解決するために、これまでも記録画像の品質向上を目的に、紙等の支持体に薬剤を塗工する方法が、数多く検討されている。例えば、特定の共重合体エマルジョンを塗工する方法(特開平10-129108号)、特定の粒子径のコロイド粒子を塗工し、特定の加工条件で処理を施す方法(特開平7-117335号)、特定の重合体エマルジョンを塗工し、特定の加工条件で処理を施す方法(特開平9-216457号)、塗工液にカチオン性コロイダルシリカとアニオン性コロイダルシリカを使用する方法(特開昭60-219083号)、塗工液にポリアクリル酸エステルエマルジョンと特定の無定形シリカとを使用する方法(特開平7-299959号)、支持体上に多孔性インク吸収層を設け、更にその上に特定のアクリル樹脂エマルジョンを塗工する方法(特開平10-81061号)、支持体上の最表層のインク吸収層に特定のグラフトポリマーを配合する方法(特開昭63-149183号)、特定のキャストコート紙上に特定のポリビニルアルコールと架橋剤を含有する皮膜を形成する方法(特開平6-155892号)、塗工液にカチオン性のポリマーを使用する方法(特開昭62-174184号、特開昭64-8085号、特開平7-242056号、特開平7-242057号、特開平8-39927号、特開平8-108618号)、塗工液に多孔質樹脂粒子を使用する方法(特開平7-1835号、特開平7-172037号)、塗工液にアクリロニトリル-アクリル酸エステル系共重合体を使用する方法(特開平8-50366号)等がある。しかしながら、これらの技術は、いずれも前述の高い要求を満足できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、記録紙、好ましくはインクジェット記録紙の表面に塗工することにより、前記記録紙に優れたインク受理性、光沢感、耐水性を付与することができ、高解像度で高品質な画像が得られる記録紙用表面塗工剤を提供することである。

【0006】

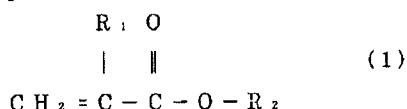
【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 平均粒子径が0.02~0.15 μm の重合体エマルジョンと、(B) 平均粒子径が0.01~0.15 μm のコロイダルシリカを含むことを特徴とする記録紙用表面塗工剤が提供される。また本発明によれば、前記(A) 重合体エマルジョンの平均粒子径と、前記(B) コロイダルシリカの平均粒子径との比(A)/(B)が

0.5～5.0の範囲であることを特徴とする記録紙用表面塗工剤が提供される。さらに本発明によれば、前記(A)重合体エマルジョンが、下記の(a)～(d)のモノマーを下記に示す割合で共重合させた共重合体であって、そのガラス転移温度が30～200℃の範囲である共重合体を含むことを特徴とする記録紙用表面塗工剤が提供される。

(a) スチレンおよび α -メチルスチレンの少なくとも一方のモノマー：5～95重量%

(b) 下記一般式(1)で表されるアクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの少なくとも1種のモノマー：4.5～94.5重量%

【化2】



(式中、 R_1 は、水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は、炭素数1～22の飽和若しくは不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表す。)

(c) エチレン性不飽和基をもつカルボン酸およびその塩類の少なくとも1種のモノマー：0.5～30重量%

(d) (a)～(c)のモノマーと共重合可能なモノマー：0～20重量%

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の表面塗工剤を構成する(A)重合体エマルジョンは、平均粒子径が0.02～0.15 μ mであり、より好ましくは0.025～0.12 μ mであり、さらに好ましくは0.03～0.10 μ mである。該平均粒径が0.02 μ m未満ではインクの吸収性が低下し、一方0.15 μ mを超えると記録画像の発色の鮮明性が低下する。

【0008】本発明の上記(A)重合体エマルジョンは、平均粒子径が0.02～0.15 μ mの範囲のものであるならば、従来公知の重合体エマルジョンがいずれも使用可能である。このような重合体エマルジョンの具体例としては、酢酸ビニル系重合体エマルジョン、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、エチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョン、アクリル系共重合体エマルジョン、スチレン・アクリル系共重合体エマルジョン等が挙げられる。この中でも特に、記録画像の鮮明性と光沢感の点から、スチレン・アクリル系共重合体エマルジョンが好ましく、その中でも特に前記の(a)～(d)のモノマーを前記に示す割合で共重合させた共重合体であって、そのガラス転移温度が30～200℃の範囲である共重合体エマルジョンが好ましい。

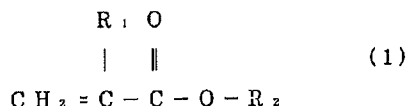
【0009】このような前記(a)～(d)のモノマーを前記割合で共重合させたスチレン・アクリル系共重合

体エマルジョンについて具体的に説明する。

(a)のモノマーは、スチレンおよび α -メチルスチレンの少なくとも1種である。また、その共重合の割合は好ましくは5～95重量%であり、より好ましくは15～93重量%であり、さらに好ましくは30～90重量%である。この割合が5重量%未満では光沢性が不足する傾向にあり、一方95重量%を超えると記録画像の鮮明性が不足する傾向にある。

【0010】(b)のモノマーは、下記一般式(1)で表されるアクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの少なくとも1種である。具体的には例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらを単独で使用しても、併用しても差し支えない。またその共重合割合は好ましくは4.5～94.5重量%で、より好ましくは10～90重量%であり、さらに好ましくは15～85重量%である。この割合が5重量%未満では記録画像の発色の鮮明性が不足する傾向にあり、一方94.5重量%を超えると記録画像の精細度が不足する傾向にある。

【化3】



(式中、 R_1 は、水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は、炭素数1～22の飽和若しくは不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表す。)

【0011】(c)のモノマーは、エチレン性不飽和基を持つカルボン酸およびその塩類の少なくとも1種である。具体的には、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらは、単独で使用しても、2種類以上併用して使用しても差し支えない。またその共重合割合は0.5～30重量%で、より好ましくは1～20重量%である。この割合が0.5重量%未満では記録画像の発色の精細度が精細度が不足する傾向にあり、一方30重量%を超えると光沢性が不足する傾向にある。

【0012】(d)のモノマーは、前記(a)～(c)のモノマーと共重合可能なモノマーであり、本発明の効果を阻害しない範囲で使用しても差し支えない。具体的には、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチレン

ビスアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、スチレンスルホン酸およびその塩類、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩類等を挙げることが出来る。またその共重合割合は20重量%以下である。この割合が20重量%を超えると本発明の効果が充分に得られない。

【0013】また、本発明の(A)重合体エマルジョンの重合体のガラス転移温度は、好ましくは30~200℃の範囲であり、より好ましくは50~150℃の範囲である。ガラス転移点が低いと表面の多孔性が低下し、インクの吸収速度が低下する。一方ガラス転移点が高いと、成膜性が低下し、光沢が悪くなる。また、その分子量は1千~1000万が好ましく、より好ましくは5千~500万である。分子量が低いと膜の強度が低下し、一方分子量が高いとエマルジョンの安定性が低下する。

【0014】次に本発明の構成成分である(A)重合体エマルジョンは、例えば、常法の乳化重合方法により20~50重量%の固形分濃度で製造でき、製造法に特に制限はないが、重合体エマルジョンの平均粒子径が0.02~0.15μmの範囲になる製造条件を選択する必要がある。

【0015】重合体エマルジョンの粒径の調整は、具体的には、水に乳化剤を溶解し、例えば前記(a)、(b)、(c)、(d)の共重合成分を加えて乳化させ、ラジカル重合開始剤を加えて同時反応により乳化重合を行う方法の他、連続滴下、分割仕込み等の方法により、反応系に前記の共重合成分あるいはラジカル重合開始剤を反応系に供給する方法が挙げられる。これらの方法の中では、連続滴下法が好ましい。また、前記の共重合成分を乳化剤を用いて乳化させた状態で、反応系に供給する方法も可能である。なお、重合温度は40℃~95℃が望ましい。

【0016】上記乳化重合に使用する乳化剤は、特に制限するものではなく、公知の乳化剤が使用可能であるが、共重合体エマルジョンの平均粒子径を制御する上で、アニオン性の乳化剤を使用するのが好ましい。このようなアニオン性の乳化剤としては、例えば、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アリルアルキルフェニルポリオキシエチレン硫酸エステル塩、アリルアルキルスルホコハク酸ジエステル塩等の乳化剤が使用可能である。また、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル等のノニオン性乳化剤や、ポリスチレンスルホン酸ナトリウ

ム、ポリビニルアルコールのスルホン化物等の高分子乳化剤を上記のアニオン性乳化剤と併用しても差し支えない。

【0017】また、上記乳化重合に使用するラジカル重合開始剤は特に制限はされず、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過酸化化物、これらの過酸化化物との組み合わせで通常使用される各種のレドックス開始剤、さらには、2, 2-アゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩のようなアゾ系開始剤がいずれも使用可能である。また、必要に応じて、ドデシルメルカプタン、ジアルキルアミン、アリルアルコール等の分子量調整剤を併用しても差し支えない。

【0018】次に、本発明の表面塗工剤を構成する(B)コロイダルシリカは、平均粒子径が0.01~0.15μmであり、より好ましくは0.015~0.12μmであり、さらに好ましくは0.20~0.10μmである。該平均粒径が0.01μm未満であるとインクの吸収性が低下し、一方0.15μmを超えると記録画像の発色の鮮明性が低下するので好ましくない。

【0019】上記(B)平均粒子径が0.01~0.15μmのコロイダルシリカとしては、球状シリカを水に分散させたコロイド液であって、粒子表面のOH基がマイナスに帯電し、水酸化ナトリウム、ケイ酸ソーダ、有機アミン等の塩基で中和することによりアニオン性を示すアニオン性コロイダルシリカの他、アルミナ等で表面処理することよりノニオン性やカチオン性を示すものも用いることができる。該(B)のコロイダルシリカの内、アニオン性コロイダルシリカは、前記(A)重合体エマルジョンとの相溶性に優れており好ましく使用される。このようなアニオン性コロイダルシリカとしては、一般に市販されているものが使用可能であり、日本化学工業(株)のシリカドール、旭電化工業(株)のアデライトAT、触媒化成工業(株)のカタロイド、日産化学工業(株)のスノーテックス等が使用可能であるが、pH8~12のゾル状の水分散液(重量濃度20~50%)が、(A)重合体エマルジョンとの相溶安定性の点から好ましい。

【0020】なお、本発明の記録紙用表面塗工剤において、(A)重合体エマルジョンと(B)コロイダルシリカの平均粒子径は、電気泳動光散乱光度計ELS-800(大塚電子株式会社製)により測定したものである。

【0021】さらに本発明の表面塗工剤を構成する(A)重合体エマルジョンの平均粒子径と(B)コロイダルシリカの平均粒子径との比(A)~(B)は、好ましくは0.5~5.0の範囲であり、より好ましくは0.6~4.0の範囲であり、さらに好ましくは0.7~3.5の範囲である。該平均粒子径の比が0.5~5.0の範囲外であると、記録画像の発色の鮮明性と光沢感が低下する傾向にある。

【0022】本発明の表面塗工剤において、それを構成

する(A)重合体エマルジョンと、(B)コロイダルシリカとの組成比(固形分重量比)は、好ましくは6/4~0.3/9.7の範囲であり、より好ましくは5/5~0.5/9.5の範囲であり、さらに好ましくは4/6~0.7/9.3の範囲である。(A)重合体エマルジョンの比率が60重量%を超えると、記録画像の発色の鮮明性が低下する傾向にあり、3重量%未満では光沢感が低下する傾向にある。

【0023】本発明の記録紙用表面塗工剤は、前記の(A)共重合体エマルジョンと(B)コロイダルシリカを含むものである。それらの表面塗工剤全体に対する割合は、通常、10~100重量%、好ましくは30~100重量%である。また、本発明の記録紙用表面塗工剤は、前記の共重合体エマルジョンとコロイダルシリカの他に、紙加工などで一般に使用されているバインダー、表面紙力剤、表面サイズ剤、帯電防止剤、粘度調節剤、染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、防黴剤、防滑剤、造膜助剤等を併用しても差し支えない。これらの添加剤の配合割合は、前記の共重合体エマルジョンとコロイダルシリカの混合物の機能を阻害しない範囲であれば、特に制限されないが、表面塗工剤全体に対し、通常、0.1~50重量%、好ましくは1~30重量%である。

【0024】本発明の適用の対象となる記録紙は、シート状基体の形態で記録に適するものであれば特に制限されず、天然パルプ紙、顔料塗工紙、合成紙等の他布や、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルムシートも使用できる。

【0025】本発明において、(A)重合体エマルジョン単量体混合物(組成)

スチレン	108部
メタクリル酸メチル	108部
アクリル酸n-ブチル	50部
メタクリル酸	34部

【0028】(製造例2)乳化剤としてアリルラウリルスルホコハク酸ジエステルのナトリウム塩を使用し、単量体組成を第1表に示した組成に変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、固形分濃度30%、ガラス転移温度102℃、平均粒子径0.035μmの共重合エマルジョン(S-2)を得た。

【0029】(製造例1)製造例1と同様の反応装置に、脱イオン水490部と下記に示す組成の単量体乳化物の内13部を仕込み、窒素気流下で70℃まで加熱し

単量体乳化物(組成)

単量体	スチレン	299.0部
	メタクリル酸エチル	147.2部
	メタクリル酸	13.8部
乳化剤	ポリオキシエチレン(n=10)	
	ノニルアリルフェニルエーテル硫酸	
	エステルアンモニウム塩	21部

ンと(B)コロイダルシリカとの基体に対する塗工量は0.1~40g/m²で、好ましくは1~30g/m²である。また、塗工方法は従来方法を用いることが可能である。例えばエアードクターコーター、エアークナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、スプレー等を利用できる。

【0026】

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例等において、特に言及する場合を除き、「重量%」および「重量部」は、それぞれ「%」および「部」と略記する。

【0027】先ず、以下に示す製造例により共重合体エマルジョンを製造した。

(製造例1)攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた装置に、脱イオン水641部、ポリオキシエチレン(n=5)ラウリルエーテル硫酸エステルのナトリウム塩(乳化剤)9部および下記に示す単量体混合物の内10部を仕込み、窒素気流下で75℃まで加熱した。次いで、攪拌下で75℃に保ちながら、過硫酸アンモニウム1.5部を溶解させた脱イオン水溶液10部を加えて重合反応を開始した。次いで、75℃に保ちながら残りの単量体混合物290部を2時間かけて滴下した。さらに同温度で1時間保温して重合反応を完結させた。冷却後、10%アンモニア水でpHを8.0に調整し、脱イオン水で希釈して固形分濃度30%、ガラス転移温度70℃、平均粒子径0.053μmの共重合体エマルジョン(S-1)を得た。

た。ついで、攪拌下で70℃に保ちながら、過硫酸ナトリウム2.3部を溶解させた脱イオン水溶液10部を加えて重合反応を開始した。そして、70℃に保ちながら残りの単量体乳化物640部を3時間かけて滴下した。さらに同温度で1時間保温して重合反応を完結させた。冷却後、10%水酸化ナトリウムでpHを7.7に調整し、脱イオン水で希釈して固形分濃度40%、ガラス転移温度91℃、平均粒子径0.085μmの共重合体エマルジョンS-3を得た。

脱イオン水

バランス

計653部

【0030】（製造例4～5）単量体組成を第1表に示した組成に変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、固形分濃度30%の共重合体エマルジョン（S-4～S-5）を得た。

【0031】（比較製造例1）重合温度を100℃に変更し、乳化剤としてポリオキシエチレン（ $n=30$ ）ノニルフェニルエーテルを使用し、単量体組成を下記の表1に示す組成に変えた以外は製造例3と同様の操作を行

い、固形分濃度40%、ガラス転移温度77℃、平均粒子径0.18 μm の共重合体エマルジョンH-1を得た。なお、ここで製造した共重合体エマルジョンH-1は、本発明の効果を示すために使用する比較用の共重合体エマルジョンである。

【0032】

【表1】

共重合体エマルジョン名	単量体組成（重量%）				ガラス転移温度（℃）	平均粒子径（ μm ）
	(a)成分 St	(b)成分	(c)成分	(d)成分		
本発明						
S-1	38.0	MMA・36.0 n-BA・16.7	MAA・11.3	-	70	0.053
S-2	75.0	MMA・21.0	AA・4.0	-	102	0.035
S-3	65.0	EMA・32.0	MAA・3.0	-	91	0.085
S-4	55.0	EA・25.0	AA・17.0	MAm・3.0	63	0.061
S-5	15.0	i-BMA・80.0	MLA・5.0	-	74	0.052
比較例						
H-1	22.3	MMA・56.8 EA・15.6	MAA・6.3	-	90	0.180

表中の単量体の略号

St：スチレン、MMA：メタクリル酸メチル、
n-BA：アクリル酸n-ブチル、EA：アクリル酸エチル、
i-BMA：メタクリル酸イソブチル、EMA：メタクリル酸エチル、
MAA：メタクリル酸、AA：アクリル酸、MLA：マレイン酸、
MAm：メタクリルアミド

【0033】実施例1

（表面塗工剤の調製）前記製造例1で合成した共重合体エマルジョンS-1と、平均粒子径0.045 μm 、pH9.0、固形分40%のアニオン性コロイダルシリカ（サンプル名A）とを、共重合体エマルジョンとアニオン性コロイダルシリカとの固形分比が1/9になるように混合し、精製水で希釈して固形分30%の表面塗工剤を調製した。

（塗工）坪量85g/ m^2 、ステヒキトサイズ度6秒の紙に、各表面塗工剤をアプリケーションバー#4を用いて乾燥固形分5g/ m^2 になるように塗工し、110℃、40秒の条件で乾燥して試験紙を得た。

【0034】実施例2～5

共重合体エマルジョンとアニオン性コロイダルシリカと

の、固形分比を3/7、5/5、7/3、9/1に変更した以外は全て前記実施例1と同じ方法で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。結果を表2に示す。

【0035】実施例6～10

前記製造例2で合成した共重合体エマルジョンS-2と、平均粒子径0.033 μm 、pH9.5、固形分40%のアニオン性コロイダルシリカ（サンプル名B）を用いた以外は、前記実施例1及び実施例2～5と同じ方法で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0036】比較例1～4

共重合体エマルジョンもしくはアニオン性コロイダルシリカ単独の組成で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0037】（印刷と性能評価）上記で得た各試験紙に、インクジェットプリンター（EPSON社製、PM-700C）を用いてフルカラー印刷し、以下の評価を行った。結果を表2に示す。

【0038】（1）発色の鮮明度：記録画像の色彩、発色の鮮やかさを目視により評価した。

◎：色彩、発色の鮮やかさが優れており、色かすれがない。

○：微かに色かすれがあるが、実用上問題がない。

△：若干、色彩や発色の鮮やかさが劣る。

×：色かすれがあり、色彩や発色の鮮やかさが劣る。

【0039】(2)記録画像の精細度：記録画像のにじみの程度を目視により評価した。

◎：にじみがない。

○：微かに、にじみがあるが、実用上問題がない。

△：にじみが若干認められる。

×：にじみが大きい。

【0040】(3)光沢感：印刷した試験紙の光沢感を目視で判定した。

◎：光沢感が非常に高く優れている。

○：光沢感がある程度高い。

△：光沢感があまりなく、やや劣っている。

×：光沢感がなく、劣っている。

【0041】(4)視覚的イメージ：記録画像の美観的なイメージについて、非常に優れていると判断したものを◎、優れていると判断したものを○、やや劣っていると判断したものを△、劣っていると判断したものを×、として評価した。

【0042】(5)記録画像の安定性：記録画像面同士を10回手で擦り合わせ、記録画像の状態を観察した。

○：記録画像に殆ど変化がない。

△：記録画像に僅かに変化がある。

×：表面塗工剤の粉落ちがあり、記録画像の変化が激しい。

【0043】

【表2】

		表面塗工剤						評価結果				
		(A)共重合体 エマルジョン		(B)アニオン性 コロイダルシリカ		平均 粒子 径比	固形 分比	鮮 明 度	精 細 度	光 沢 感	視 覚 的 イ メ ー ジ	記録 画像 の 安定 性
		平均 粒子 径 (μm)	平均 粒子 径 (μm)	平均 粒子 径 (μm)	平均 粒子 径 (μm)	(A) / (B)	(A) / (B)					
実施例	1	S-1	0.053	A	0.045	1.18	1/9	◎	◎	◎	◎	○
	2	S-1	0.053	A	0.045	1.18	3/7	◎	◎	◎	◎	○
	3	S-1	0.053	A	0.045	1.18	5/5	◎	◎	○	○	○
	4	S-1	0.053	A	0.045	1.18	7/3	○	◎	○	○	○
	5	S-1	0.053	A	0.045	1.18	9/1	○	○	○	○	○
	6	S-2	0.035	B	0.033	1.06	1/9	◎	◎	◎	◎	○
	7	S-2	0.035	B	0.033	1.06	3/7	◎	◎	◎	◎	○
	8	S-2	0.035	B	0.033	1.06	5/5	◎	◎	○	○	○
	9	S-2	0.035	B	0.033	1.06	7/3	○	◎	○	○	○
	10	S-2	0.035	B	0.033	1.06	9/1	○	○	○	○	○
比較例	1	S-1	0.053	-	-	-	10/0	×	×	○	×	△
	2	S-2	0.035	-	-	-	10/0	×	×	○	×	△
	3	-	-	A	0.045	-	0/10	○	○	△	△	×
	4	-	-	B	0.033	-	0/10	○	○	△	△	×

【0044】表2の結果から、その重合体エマルジョン／アニオン性コロイダルシリカの組成比（固形分重量比）は好ましくは6/4～0.3/9.7の範囲であり、より好ましくは5/5～0.5/9.5の範囲であり、さらにより好ましくは4/6～0.7/9.3の範囲である。

【0045】次に、本発明の各構成成分の平均粒子径の効果を明らかにするために、実施例11～20、比較例5～7を以下に示す。

【0046】実施例11

重合体エマルジョンとしてS-2を使用し、平均粒子径0.130 μm 、pH10.0、固形分30%のアニオン性コロイダルシリカ（サンプル名C）を用い、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は、実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0047】実施例12

アニオン性コロイダルシリカとしてサンプルCを使用

し、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0048】実施例13

重合体エマルジョンとしてS-2を使用し、平均粒子径0.065 μ m、pH9.5、固形分40%のアニオン性コロイダルシリカ（サンプル名D）を使用し、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0049】実施例14

アニオン性コロイダルシリカとしてサンプルDを使用し、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0050】実施例15

重合体エマルジョンとしてS-2を使用し、平均粒子径0.025 μ m、pH9.1、固形分40%のアニオン性コロイダルシリカ（サンプル名E）を使用し、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0051】実施例16

重合体エマルジョンとしてS-3を使用し、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0052】実施例17

アニオン性コロイダルシリカとしてサンプルEを使用し、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0053】実施例18

重合体エマルジョンとしてS-3を使用し、アニオン性

コロイダルシリカとしてサンプルEを使用し、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0054】実施例19

平均粒子径0.012 μ m、pH9.6、固形分30%のアニオン性コロイダルシリカ（サンプル名F）を使用し、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0055】実施例20

重合体エマルジョンとしてS-3を使用し、アニオン性コロイダルシリカとしてサンプルFを使用し、重合体エマルジョンとコロイダルシリカとの組成比（固形分比）を3/7に変えた以外は実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0056】比較例5

比較製造例1で合成した共重合体エマルジョンH-1を使用した以外は、実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0057】比較例6

平均粒子径0.007 μ m、pH9.5、固形分30%のアニオン性コロイダルシリカ（サンプル名G）を使用した以外は、実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0058】比較例7

平均粒子径0.35 μ m、pH9.3、固形分40%のアニオン性コロイダルシリカ（サンプル名H）を使用した以外は、実施例1と同じ条件で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して試験紙を得た。

【0059】実施例11～20、比較例5～7の試験紙について、前記同様に印刷し、性能評価を行なった。その結果を表3に示す。

【0060】

【表3】

		表面塗工剤						評価結果				
		(A)共重合体 エマルジョン		(B)アニオン性 コロイダルシリカ		平均 粒子 径比	固形 分比	鮮 明度	精 細度	光 沢感	視 覚的 イ メ ジ	記録 画像 の 安定 性
		平均 粒子 径 (μm)	平均 粒子 径 (μm)	平均 粒子 径 (μm)	平均 粒子 径 (μm)	(A) / (B)	(A) / (B)					
実 施 例	11	S-2	0.035	C	0.130	0.27	3/7	○	○	○	○	○
	12	S-1	0.053	C	0.130	0.41	3/7	○	◎	○	○	○
	13	S-2	0.035	D	0.065	0.54	3/7	○	◎	◎	◎	○
	14	S-1	0.053	D	0.065	0.82	3/7	◎	◎	◎	◎	○
	15	S-2	0.035	E	0.025	1.40	3/7	◎	◎	◎	◎	○
	16	S-3	0.085	A	0.045	1.89	3/7	◎	◎	◎	◎	○
	17	S-1	0.053	E	0.025	2.12	3/7	◎	◎	◎	◎	○
	18	S-3	0.085	E	0.025	3.40	3/7	◎	◎	○	◎	○
	19	S-1	0.053	F	0.012	4.42	3/7	◎	○	○	○	○
	20	S-3	0.085	F	0.012	7.08	3/7	○	○	○	○	○
比 較 例	5	H-1	0.180	A	0.045	4.00	3/7	△	△	×	×	○
	6	S-1	0.053	G	0.007	7.57	3/7	△	×	△	×	○
	7	S-1	0.053	H	0.350	0.15	3/7	×	×	△	×	△

【0061】表3に示した実施例11～20の結果から明らかなように、重合体エマルジョンの平均粒子径とアニオン性コロイダルシリカの平均粒子径との比は、好ましくは0.5～5.0の範囲であり、より好ましくは0.6～4.0の範囲であり、さらにより好ましくは0.7～3.5の範囲である。また、比較例5～7の結果より、該重合体エマルジョンの平均粒子径が0.02～0.15 μm 、該アニオン性コロイダルシリカの平均粒子径が0.01～0.15 μm をはずれたものは、不適当であることが判る。

【0062】次に、重合体エマルジョンのモノマー組成

の効果を明らかにするために、実施例21～24を示す。

【0063】実施例21～24

前記製造例2～5で製造した共重合体エマルジョンS-2～S-5を使用し、共重合体エマルジョンとアニオン性コロイダルシリカとの固形分比を3/7に変更した以外は全て前記実施例1と同じ方法で表面塗工剤を調製し、塗工し、乾燥して印刷と性能評価を行った。結果を表4に示す。

【0064】

【表4】

		表面塗工剤						評価結果				
		(A)共重合体 エマルジョン		(B)アクリル コポリマシカ		平均 粒子 径比	固形 分比	鮮 明 度	精 細 度	光 沢 感	視 覚 的 イ メ ジ	記録 画像 の 安定 性
		サン 7 [®]	平均 粒子 径 (μ m)	サン 7 [®]	平均 粒子 径 (μ m)	(A) / (B)	(A) / (B)					
実施 例	21	s-2	0.035	A	0.045	0.78	3/7	◎	◎	◎	◎	○
	22	s-3	0.085	A	0.045	1.89	3/7	◎	◎	◎	◎	○
	23	s-4	0.061	A	0.045	1.36	3/7	◎	◎	◎	◎	○
	24	s-5	0.052	A	0.045	1.16	3/7	◎	◎	◎	◎	○

【0065】表3の結果から、重合体エマルジョンのモノマー組成としては、本発明のモノマー組成が非常に優れていることが明らかである。

【0066】

【発明の効果】本発明の表面塗工剤がその表面に被覆さ

れた記録用紙特にインクジェット記録用紙は、高解像度の画質を与えると共に耐水性、耐光性にも優れ、しかも高光沢でカラー写真に匹敵する高品質な記録画像を与える。

フロントページの続き

(72)発明者 葛谷 稔
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
(72)発明者 角井 寿雄
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

Fターム(参考) 2H086 BA32 BA34 BA41 BA45
4J002 AC081 BB061 BC011 BC051
BC071 BC121 BF021 BF031
BG011 BG041 BG051 BG061
BG071 BG101 BG131 BL011
CH051 DJ016 FD016 FD050
FD070 FD090 FD100 FD180
FD330 GH02 HA07
4J038 CA041 CC021 CC041 CC061
CC081 CF021 CF031 CG141
CH031 CH041 CJ031 GA06
HA446 KA20 MA10 MA13
MA14 NA01 NA04 PB11 PC10